
ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ ТЕХНИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКООМНЫХ СЛОЕВ АМОРФНОГО СЕЛЕНА

Ю. Е. Гордиенко

Харьков

Высокоомные слои аморфного селена, полученные испарением и конденсацией в вакууме, нашли широкое применение в электрофотографии, видиконах и различных приемниках оптического диапазона. Принципиальное улучшение параметров этих устройств возможно только на основе более полного изучения свойств применяемых в них селеновых слоев.

Особенностью слоев аморфного селена, как и слоев из некоторых других стеклообразных полупроводников, является наличие беспорядочно распределенных в аморфной матрице кристаллических включений [1—5]. Появление их в заметном количестве значительно изменяет такие основные физико-электрические характеристики аморфного слоя, как величина и тип темновой проводимости [2—4], спектральное распределение фотопроводимости [3], темновой и световой спад потенциала заряженного слоя [5] и т. д.

Поэтому при изучении указанных слоев особенно важное значение приобретает вопрос о концентрации в них кристаллических включений. Кроме того, сопоставление фотоэлектрических характеристик аморфных слоев, имеющих кристаллические включения, с аналогичными характеристиками самых включений, по-видимому, позволит получить некоторые сведения о механизме темновой и фотопроводимостей в слоях стеклообразных полупроводников, которые к настоящему времени остаются все еще мало изученными. В работе [1] сообщалось о результатах такого сопоставления для системы $As_2Se_3 - As_2Te_3$, исследованной с помощью бесконтактной методики вращающегося магнитного поля.

Аморфная матрица обладает существенно более низкой электропроводностью, чем кристаллические включения. Поэтому, используя технику СВЧ, можно также без применения контактов определить параметры, связанные с высокопроводящими кристаллическими включениями. Кроме того, применение техники СВЧ, как будет показано ниже, позволит значительно увеличить возможности и чувствительность подобных измерений.

В настоящей работе предлагается метод определения концентрации кристаллических включений в слоях аморфного Se и приводятся результаты сопоставления характеристик фотопроводимости этих слоев с полученными из СВЧ измерений характеристиками фотопроводимости присутствующих в них кристаллических включений.

Для получения результатов, связанных именно с проводимостью и не искаженных эффектами поляризации в гетерогенных системах, необходимо производить измерение всех характеристик кристаллитов на частоте, превышающей частоту дисперсии данной системы. Для слоев аморф-

ного Se с размером включений гексагонального Se порядка 0,1—0,2 мкм [2] частота дисперсии, подсчитанная по формулам работы [6], оказывается близкой к 10^8 гц.

Для определения концентрации кристаллических включений в аморфных слоях можно воспользоваться следующим соотношением [7]:

$$\begin{aligned} \epsilon_0 \operatorname{tg} \delta_0 = & \epsilon_2 \operatorname{tg} \delta_2 + \frac{\epsilon_1 \operatorname{tg} \delta_1 - \epsilon_2 \operatorname{tg} \delta_2}{1 + \alpha \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}} (1 - \alpha) + \\ & + \frac{3\alpha (1 - \alpha) \epsilon_1 \epsilon_2 (\epsilon_1 - \epsilon_2) (\operatorname{tg} \delta_2 - \operatorname{tg} \delta_1)}{[\epsilon_2 (1 - \alpha) + \epsilon_1 (2 + \alpha)]^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

которое связывает эффективные диэлектрические потери исследуемого образца $\operatorname{tg} \delta_0$ с диэлектрическими потерями матрицы $\operatorname{tg} \delta_1$ и кристаллических включений $\operatorname{tg} \delta_2$.

Здесь ϵ_1 и ϵ_2 — относительная диэлектрическая проницаемость матрицы и включений; α — определяемая концентрация кристаллических включений.

Все величины, входящие в формулу (1), должны быть измерены на одной и той же частоте, лежащей выше области дисперсии данной гетерогенной системы.

Тангенс угла диэлектрических потерь на СВЧ аморфной матрицы и кристаллических включений, как правило, различается на 2—3 порядка [8], что обеспечивает определение α с высокой точностью.

В случае слоев аморфного селена с включениями гексагонального селена, учитывая, что $\alpha \ll 1$ и $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \sim 1$, выражение для α принимает вид:

$$\alpha = \frac{\epsilon_0 \operatorname{tg} \delta_0 - \epsilon_1 \operatorname{tg} \delta_1}{9\epsilon_1^2 \epsilon_2 \operatorname{tg} \delta_2 - \epsilon_1 \operatorname{tg} \delta_1}. \quad (2)$$

Значения $\operatorname{tg} \delta_1$ и $\operatorname{tg} \delta_2$ могут быть взяты из справочника; в тех же случаях, когда предполагается исследование влияния примесей на частичное расстеклование слоев аморфного селена, эти значения необходимо измерять.

Правомерность использования характеристик проводимости массивных кристаллов гексагонального селена для малых (0,1—0,5 мкм) кристаллических включений подтверждается тем, что размер кристаллита значительно превышает длину пробега носителей за полупериод СВЧ поля, которая при частоте 10^{10} гц и напряженности электрического поля 1 в/см имеет значение 10^{-7} см.

Характеристики фотопроводимости кристаллических включений, присутствующих в аморфной матрице, можно измерить, воспользовавшись тем, что количество электромагнитной энергии, поглощенной в СВЧ резонаторе с исследуемым образцом, зависит от проводимости образца и изменяется при изменении последней.

Исследования в работе слои приготавливались испарением в вакууме 10^{-5} тор на подложку из стекла с проводящим слоем SnO_2 . Температура подложки 30°C . Для СВЧ измерений слой селена отделяется механическим путем после проведения всех необходимых измерений на постоянном токе. Отсутствие частичек SnO_2 на отделенном слое подтверждается тем фактом, что $\operatorname{tg} \delta_0$ такого селена в пределах ошибки измерения равен $\operatorname{tg} \delta_0$ селена, нанесенного одновременно с первым слоем на чистую слюду.

Все исследования на постоянном токе проводились с использованием второго прижимного контакта. Люкс-амперные характеристики при этом измерялись с помощью тераомметра Ф507, а кинетика фотопроводимости просматривалась на экране осциллографа С1-19. $\operatorname{tg} \delta_0$ слоев селена измерялся резонаторным методом [9] на частоте 9680 мгц. Блок-схема измерений приведена на рис. 1. Отсчет точек половинной мощности произво-

дился как по методу «погружения», так и методом «метки». В качестве измерительного резонатора используется цилиндрический резонатор на волне H_{012} с добротностью 12 000. Исследуемый образец имел форму диска диаметром 30—40 мм и размещался в максимуме электрического поля на $\frac{\lambda}{4}$ от дна резонатора. В качестве эталонного резонатора использовался эхо-резонатор 50И. Расчетная формула для $\text{tg } \delta$ взята из работы [10].

$$\text{tg } \delta_0 = \frac{1}{2\epsilon_0} \Delta \left(\frac{1}{Q} \right) \frac{l}{a} f \left(\frac{\rho}{a} \right); \quad (3)$$

здесь ρ и d — соответственно радиус и толщина образца;

l и a — длина и радиус резонатора;

ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость образца;

$f \left(\frac{\rho}{a} \right)$ — функция, зависящая от соотношения радиусов образца и резонатора.

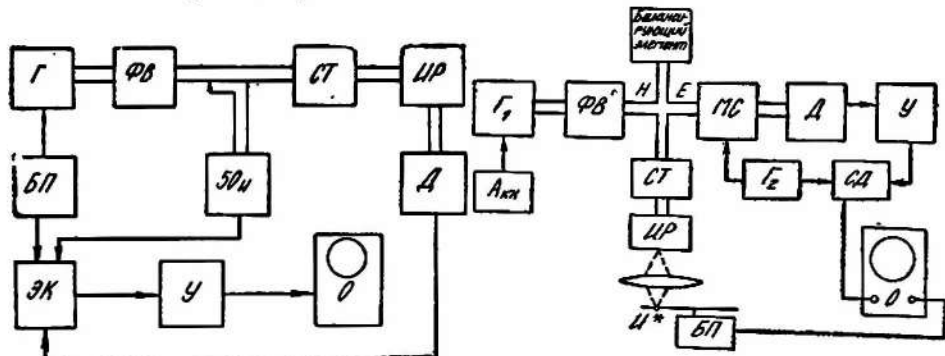


Рис. 1. Блок-схема установки для определения ϵ_0 и $\text{tg } \delta_0$:

Γ — СВЧ — генератор; $\Phi В$ — ферритовый вентиль; $СТ$ — согласующий трансформатор; $ИР$ — измерительный резонатор; $Д$ — СВЧ — детектор; $БП$ — блок питания; $ЭК$ — электронный коммутатор; $У$ — усилитель.

Рис. 2. Блок-схема установки для наблюдения кинетики фотопроводимости на СВЧ.

Γ_1 — генератор СВЧ; $\Phi В$ — ферритовый вентиль; $Б$ — балансирующий элемент; $СТ$ — согласующий трансформатор; $ИР$ — измерительный резонатор; $МС$ — модуляторная секция; $Д$ — СВЧ — детектор; $У$ — резонансный усилитель 465 кГц; Γ_2 — генератор 465 кГц; $СД$ — синхронный детектор; $ИС$ — источник света; $М$ — модулятор света.

Погрешность измерений $\text{tg } \delta_0$ не превышала ± 10 —15%.

Измерение таких характеристик фотопроводимости кристаллических включений, как кратность, люкс-амперная характеристика и спектральное распределение, производилось на установке, блок-схема которой приведена на рис. 2.

Непрерывные колебания от СВЧ генератора Γ_1 поступают в плечо H двойного тройника, в одном из боковых плеч которого включен измерительный резонатор с исследуемым образцом.

В исходном положении двойной тройник сбалансирован с помощью аттенуатора и короткозамыкателя (баланс); сигнал в плече E близок к нулю.

При освещении исследуемого образца через окно в дне резонатора проводимость его изменяется, вызывая изменение поглощения электромагнитной энергии в резонаторе и разбаланс двойного тройника. В плече E появляется сигнал, который, как показано в работе [11], пропорционален изменению проводимости образца под воздействием света:

$$U_{\phi} = \frac{1}{4} \eta Q_0 \Delta \sigma \frac{\sqrt{G_0 P_0 R_d}}{\omega_0 \epsilon_0}, \quad (4)$$

где η — коэффициент заполнения резонатора, зависящий от месторасположения образца в резонаторе и соотношения их размеров;

P_0 — мощность СВЧ генератора;

$\Delta\sigma$ — изменение проводимости исследуемого образца;

ω_0 — резонансная частота СВЧ колебаний резонатора;

Q_0 — добротность измерительного резонатора;

R_d — сопротивление детектора.

Если исследуемый образец освещать прямоугольными импульсами света, то на экране осциллографа можно наблюдать кинетику нарастания и спада фотопроводимости в кристаллических включениях.

Для увеличения предельной чувствительности схемы используется синхронное детектирование сигнала. С этой целью сигнал, поступающий с плеча E двойного тройника, модулируется по амплитуде с помощью полупроводникового диода. Частота модуляции равна 465 кГц. Рабочая точка СВЧ диода посредством подачи постоянного смещения выведена в область максимальной крутизны преобразования G_0 .

№ образца	Толщина d , мкм	$\epsilon_{\text{нзм}}$	$\text{tg } \delta_0$	Удельная концентрация кристаллических включений	Кратность ф/п на СВЧ $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{\text{гекс}}}$
1	210	7,1	$4,37 \cdot 10^{-3}$	2,6	2,5
2	260	6,8	$9,55 \cdot 10^{-3}$	6,3	2,2
3	15	6,3	$7,1 \cdot 10^{-4}$	—	—
4	10	6,3	$6,9 \cdot 10^{-4}$	—	—

В таблице приведены результаты измерения $\text{tg } \delta_0$ и подсчета концентрации кристаллических включений по формуле (1) для четырех типичных образцов. Все образцы были изготовлены при одинаковом технологическом режиме, однако, несмотря на это, удельная концентрация кристаллических включений в них оказалась различной. В частности, в последних двух очень тонких слоях данным методом они не обнаружены. Не были обнаружены кристаллические включения в последних двух слоях и при снятии дебаграмм на рентгеноустановке УРС-55. На дебаграммах образцов 1 и 2, в которых по измерениям на СВЧ обнаружены кристаллические включения, появлялись заметные, хотя и очень размытые, линии.

Ниже приводятся результаты сопоставления характеристик фотопроводимости образцов 1 и 2, снятых на постоянном токе, с характеристиками фотопроводимости присутствующих в них кристаллических включений. Характеристики последних получены в результате исследования этих же образцов по блок-схеме рис. 2.

В частности, на рис. 3 представлены осциллограммы, характеризующие кинетику нарастания и спада фотопроводимости в слоях при прямоугольной периодической засветке белым светом, снятую на постоянном токе a и на СВЧ b . Сравнение этих осциллограмм показывает, что в обоих случаях, кроме кратковременной составляющей фотопроводимости, имеется характерная для селена длинновременная составляющая. Однако доля ее на СВЧ равна 50% от общей фотопроводимости, в отличие от 10—15% на постоянном токе.

При исследовании фотопроводимости на СВЧ регистрируется только фотопроводимость высокопроводящих микровключений гексагонального селена. Так как последние обладают большой удельной поверхностью,

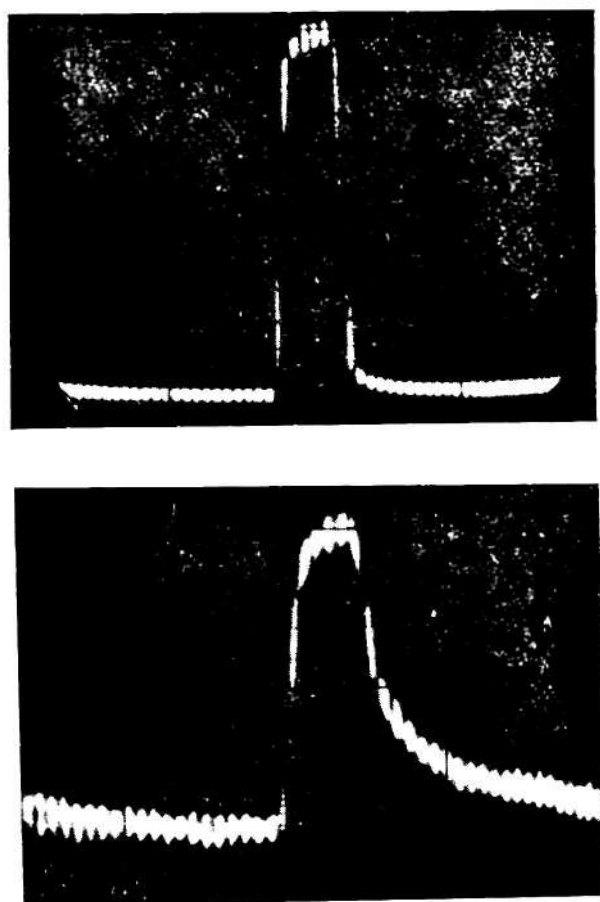


Рис. 3. Осциллограммы релаксации фотопроводимости селена. Метки через 2 мсек.

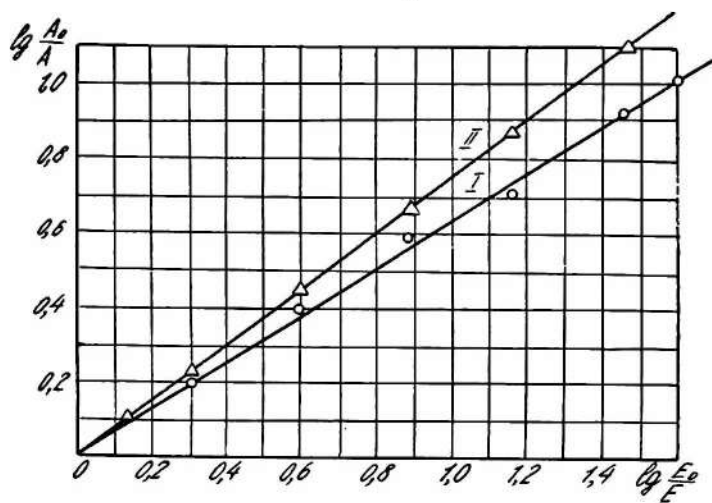


Рис. 4. Люкс-амперные характеристики для слоя аморфного селена.

концентрация поверхностных уровней прилипания в них велика. Если предположить, что длинновременная составляющая фотопроводимости на СВЧ обусловлена глубокими поверхностными уровнями прилипания, то амплитуда этой составляющей может служить характеристикой степени дисперсности кристаллических включений. При одинаковой удельной концентрации кристаллитов в двух образцах амплитуда длинновременной составляющей будет больше в том образце, в котором усредненный размер микровключений меньше.

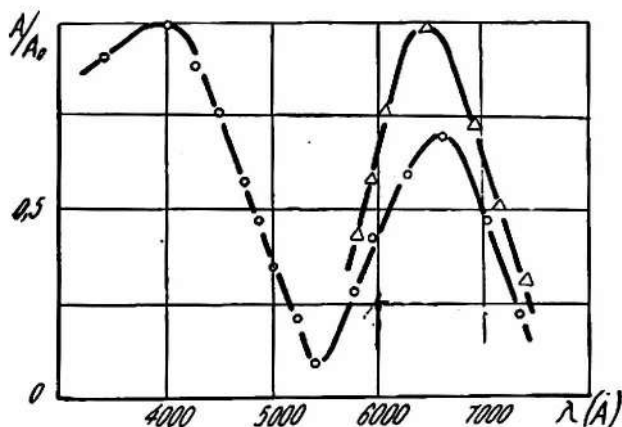


Рис. 5. Спектральное распределение фотопроводимости в слоях аморфного Se с кристаллическими включениями.

На рис. 4 приведена снятая на СВЧ *I* и на постоянном токе *II* зависимость фотопроводимости от интегральной интенсивности света в относительных единицах. Обе зависимости подчиняются закону $\Delta\sigma_{\phi} \approx E^n$, однако показатель степени *n*, полученный из СВЧ измерений, отличается на величину 0,1—0,15 от значения *n* для аморфного селена.

На рис. 5. представлены кривые спектрального распределения фотопроводимости слоя аморфного селена, снятые на СВЧ *I* и на постоянном токе *II*. Обе зависимости построены в относительных единицах и приведены к единице падающей энергии. Так как на СВЧ регистрируется только фотопроводимость включенных в аморфную матрицу кристаллитов гексагонального селена, то из сравнения кривых *I* и *II* рис. 5 можно сделать следующий вывод: фотопроводимость высокоомных слоев аморфного селена в области 5800—7300 Å обусловлена фотопроводимостью присутствующих в аморфном слое микровключений гексагонального селена. Этот вывод находится в согласии с имеющимися в литературе данными [2—5], согласно которым в слоях аморфного селена, напыленных на холодную (15—20°С) подложку, отсутствует фотопроводимость в области 6000—7300 Å. Слои, напыленные на более подогретые подложки, обнаруживают фотопроводимость в указанной области, так как при температуре подложки выше 35—40°С создаются благоприятные условия для частичного растеклования аморфного селена в гексагональную модификацию. Так как, согласно сделанному выше заключению, фотопроводимость аморфных слоев селена в красной области обусловлена фотоинжекцией дырок из кристаллитов гексагонального селена в аморфную матрицу, то величина фотопроводимости слоя в указанной области будет тем выше, чем мелкодисперснее будет кристаллическая фаза при одинаковой концентрации кристаллитов в слое.

Полученное из СВЧ измерений значение кратности фотопроводимости оказывается близким к соответствующему значению для гексагонального Se [12], если при определении $\Delta\sigma_{\phi}$ из формулы (4) в выражении для η учесть количество кристаллической фазы (см. таблицу).

Таким образом, как показывают приведенные выше результаты измерений, применяя СВЧ технику, можно определить концентрацию кристаллических включений в слое аморфного Se и измерить характеристики фотопроводимости самих кристаллитов.

Важно отметить, что чувствительность предлагаемого СВЧ метода измерений концентраций кристаллических включений зависит от различия величин tg^2 аморфной матрицы и кристаллических включений и может быть довольно высокой. Если считать уверенно регистрируемыми такие изменения $\text{tg} \delta_0$, которые в два раза превышают погрешность его измерения $\Delta \text{tg} \delta_0$, то минимально обнаруживаемая удельная концентрация кристаллических включений (или ее изменение) будет равна:

$$\alpha_{\text{мин}} = \frac{\epsilon_0 \Delta \text{tg} \delta_0}{9\epsilon_1^2 \epsilon_2 \text{tg} \delta_2} \cdot \frac{1}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)^2 - \epsilon_1 \text{tg} \delta_1} \quad (5)$$

Так, для слоя аморфного Se минимально обнаруживаемая концентрация кристаллитов гексагонального Se в нем составляет 0,2—0,3%.

Предлагаемый метод отличается от существующих не только высокой чувствительностью, но и сравнительной простотой получения количественных данных. Все это, очевидно, позволит использовать его для наблюдения кинетики зарождения и роста кристаллитов в аморфных слоях, а также для получения количественных оценок при исследовании влияния кристаллических включений на фотоэлектрические свойства аморфных слоев. Вместе с этим дальнейшее сопоставление характеристик аморфных слоев, снятых на постоянном токе, и характеристик присутствующих в них кристаллических включений, снятых на СВЧ, позволит выяснить роль этих включений в механизме фотопроводимости аморфных слоев.

В заключение автор приносит глубокую благодарность В. М. Кошкину за ряд ценных замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Позднев, ФТТ, 4, 946, 1962.
2. Paul N. Keck, J. O. S. A. 41, 53, 1951.
3. Paul N. Keck, J. O. S. A. 41, 221, 1952.
4. А. И. Мильникова, Ю. А. Черкасов. ДАН, 163, 1965.
5. Сб. Электрофотография и магнитография. Изд-во ЦБТИ, Ленинград, 1958.
6. Э. И. Трухан. ФТТ, 4, № 11, 3496, 1962.
7. В. Фриске, J. Phys. Chem 57, 934, 1953.
8. Физико-химические свойства элементов. Изд-во «Наукова думка», Киев, 1965.
9. А. А. Брандт. Исследование диэлектриков на СВЧ. Физматгиз, 1964.
10. В. Г. Ерофеевичев и Л. Н. Курбатов. ФТТ, т. 1, 133, 1959.
11. Ю. Е. Гордиенко и др. Докл. конф. НТО им. Попова. Изд-во ХГУ, Харьков, 1966.
12. Д. М. Чижиков, В. П. Счастливы й. Селен и селениды. Изд-во «Наука», 1964.